

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020020068783 A
 (43)Date of publication of application: 28.08.2002

(21)Application number: 1020010009050
 (22)Date of filing: 22.02.2001

(71)Applicant: NEWTURN ENERGY CO., LTD.
 (72)Inventor: CHO, JI HUN
 JANG, DEOK RYE
 JUN, SANG EUN
 KIM, HUI TAK
 KIM, SEON UK
 KO, GI SEOK
 KWON, CHANG WI

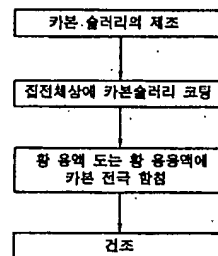
(51)Int. Cl. H01M 4/96

(54) PREPARATION METHOD OF CATHODE AND ENERGY STORE DEVICE CONTAINING THE ANODE

(57) Abstract:

PURPOSE: A method for preparing a cathode and an energy store device containing the cathode are provided, to increase the contact area of carbon and sulfur with maintaining the uniform contact carbons, thereby increasing the reaction velocity in discharging.

CONSTITUTION: The method comprises the steps of dispersing carbon and a binder into a solvent to prepare a slurry; coating the obtained slurry on a current collector and drying it to prepare the carbon matrix on the current collector; dipping the current collector into a solution containing sulfur or a sulfur melt to infiltrate sulfur into the carbon matrix; and drying the sulfur-infiltrated carbon matrix. Preferably the binder is at least one selected from the group consisting of PVdF, PVdF-HFP copolymer, butadiene-styrene copolymer, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, polytetrafluoroethylene, CMC, polyethylene and polypropylene. The current collector is at least one selected from the group consisting of aluminum, etched aluminum, nickel, copper and stainless steel. The solvent is at least one selected from the group consisting of water, N-methylpyrrolidone, acetonitrile, ethanol, methanol and isopropyl alcohol.



© KIPO 2003

Legal Status

Date of request for an examination (20010222)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20030605)

(19) 대한민국특허청 (KR)
(12) 공개특허공보 (A)

(51) . Int. Cl. ⁷
H01M 4/96

(11) 공개번호 특2002-0068783
(43) 공개일자 2002년08월28일

(21) 출원번호 10-2001-0009050
(22) 출원일자 2001년02월22일

(71) 출원인 주식회사 뉴턴에너지
경기도 수원시 팔달구 원천동 29-9

(72) 발명자 김희탁
경기도수원시팔달구매탄동153번지44호
조지훈
서울특별시서초구방배동1008소라아파트나동910호
장덕례
경기도수원시팔달구우만동풍림아파트2동205호
고기석
경기도성남시중원구상대원3동2198번지
권창위
경기도수원시팔달구원천동77번지35호201호
전삼은
경기도의정부시의정부1동148번지8호(10/1)
김선옥
서울특별시종로구평창동345번지103호

(74) 대리인 박영우

심사청구 : 있음

(54) 양극의 제조 방법 및 이를 포함하는 에너지 저장 장치

요약

탄소와 탄소 사이, 탄소와 황 사이의 접촉 면적이 높아진 양극의 제조 방법 및 이를 포함하는 에너지 저장 장치가 개시되어 있다. 먼저, 탄소 및 바인더를 용매에 분산시켜 슬러리를 제조하도록 한다. 제조된 슬러리를 집전체상에 도포한 후 건조시켜 집전체상에 탄소 매트릭스를 제조하도록 한다. 황을 포함하는 용액 또는 황 용융액에 상기 집전체를 침지시켜 상기 탄소 매트릭스 내에 황을 함침시키도록 한다. 이후 황이 함침된 탄소 매트릭스를 건조시켜 양극을 제조하도록 한다. 탄소간의 접촉은 극대화 시킨 상태에서 탄소의 표면에 균일하게 황이 위치할 수 있게 되므로 방전시 반응 속도가 빠르며, 황이 방전 과정에서 폴리설파이드로 환원되는 과정에서 탄소 매트릭스의 형태는 변하지 않고 탄소입자간의 전기적인 접촉을 유지할 수 있게 된다.

대표도 도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 방법에 따라 황이 함침된 탄소 매트릭스를 제조하는 방법을 공정 순서에 따라 도식적으로 나타낸 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 의해 제조된 셀의 방전 곡선을 나타내는 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 의해 제조된 셀의 사이클 성능을 나타내는 그래프이다.

도 4는 본 발명의 다른 실시예에 의해 제조된 셀의 사이클 특성을 나타내는 그래프이다.

도 5는 비교예 1에 나타난 방법에 따라 제조된 셀의 사이클 특성을 나타내는 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 양극의 제조 방법 및 이를 포함하는 에너지 저장 장치에 관한 것으로서, 상세하게는 황을 포함하는 물질을 탄소 매트릭스 내에 함침시켜 제조함으로써 탄소간의 균일한 접촉을 유지한 채 탄소와 황 사이의 접촉 면적을 높일 수 있는 양극의 제조 방법 및 이를 포함하는 에너지 저장 장치에 관한 것이다.

이동 전화 등의 이동 기기 뿐만 아니라 노트북 PC에 이르기까지 모든 휴대용 전자 기기에는 휴대용 전원이 요구된다. 최근에는 리튬 금속 산화물을 양극 재료로 탄소를 음극 재료로 사용하는 리튬 이온 전지가 휴대용 전원으로 널리 사용되고 있다. 기존의 리튬 이온 전지는 리튬 금속 산화물을 양극 재료로 사용하여 리튬 이온의 삽입, 탈착 반응을 이용하였으며 리튬 금속 산화물 중 특히 리튬 코발트 산화물과 리튬 망간 산화물이 주로 사용되고 있는데 이들의 용량은 약 140mAh/g 및 120mAh/g 정도이다. 그리고 이들을 이용한 리튬 이온 전지는 약 100-180Wh/kg의 에너지 밀도를 나타낸다.

한편, 리튬을 음극으로 사용하는 리튬 전지에서 리튬의 용량은 약 3860mAh/g에 달하며 이에 상응하는 고용량 양극 재료의 개발이 요구되어 왔다. 이중 황은 황과 황 사이의 원자간 결합이 깨어지면서 두 개의 전자를 받아들이며 다시 황 원자간의 결합이 형성되면서 두 개의 전자를 내보내게 되고 이를 통하여 다시 생성되는 전기화학적 반응을 통하여 1675mAh/g의 높은 용량을 나타낸다. 이에 더하여, 황은 비용이 저렴하고, 금속 산화물에 비해 환경 친화적이라는 장점을 가지고 있어서 각광 받는 물질이다. 그러나 황의 산화 환원 반응은 가역적인 반응이 어려우며, 황은 일반적인 리튬 메탈 산화물과는 달리 전기적인 부도체이므로 전기화학적 반응을 위해서는 황으로의 전자 전달을 향상시킬 필요가 있다.

또한, 황이 방전되어 생성되는 황화 리튬에 의한 전극의 부동화(passivation) 문제, 황이 환원되어 생성되는 폴리설파이드 음이온이 상대 전극인 음극 리튬과 반응하는 문제 등으로 황의 이론적인 고용량을 발현하지 못하고 있는 실정이다. 이에 따라 단위 유효황을 사용하는 것 대신 보다 더 반응 속도가 빠르며 보다 더 가역적인 충방전 거동을 나타내는 디설파이드를 함유 또는 이를 형성 가능한 유기 황화합물을 사용하는 것 또한 제안되었다.

유기 황화합물의 전기화학적 반응이 일어나기 위해서는 유기 황화합물에 전자가 전달되어야 하며 전도성 고분자가 첨가되어 있는 경우에는 전도성 고분자가 분자성 전류 집전체(molecular current collector)의 역할을 하여 유기 황화합물의 전자 전달을 용이하게 해주며 또한 촉매 역할을 할 수 있는 것으로 알려져 있다.

Chu 등에게 허여된 미국 특허 제5,686,201호에서는 황과 탄소 그리고 폴리(에틸렌 옥사이드)를 아세토나이트릴에 녹여 슬러리를 제조하고 이를 집전체에 코팅하여 전극을 제조하는 기술을 개시하고 있다. 그러나 유기 황화합물 역시 상온에서 빠른 산화 환원 반응을 나타내지는 못한다는 문제점을 가지고 있다.

또한, 다공성 탄소를 양극으로 사용하고 리튬 금속을 음극으로 사용하며 폴리설파이드인 Li_2S_6 를 유기 전해액에 녹인 용매를 사용하여 전지를 구성하는 기술이 보고되어 있다(J. Electrochem. Soc. Vol. 136, No. 6, 1621 - 1625). 상기 논문에서는 전해액에 황을 함유시키고 있다. 이러한 구성을 갖는 전지의 경우, 전해액에의 리튬 폴리설파이드의 용해도에 의해 전지의 용량이 제한되는 단점을 가지게 된다.

THF에 Li_2S_{12} 를 녹인 용액을 이용하고 양극으로 탄소를, 음극으로 리튬 금속을 이용한 전지가 보고되어 있다(J. Power Sources Vol. 14, 129 - 134). 이 경우에도 활물질인 전해액에 녹인 형태로 전지가 구성된다. 활물질이 전해액에 녹아 있는 형태로 제작된 전지는 전해액의 활물질에 대한 용해도에 의해 용량이 제한된다.

이와 같이 기존의 특허에는 황과 탄소를 적절한 바인더를 이용하여 혼합하는 것으로 전지에 적용하게 된다. 그런데 이러한 경우에는 도전체인 탄소는 황을 둘러싸고 있는 구조를 가지게 되며 결국 탄소 표면적 중 일부만이 황과 접촉하게 된다. 또한 황이 방전되어 폴리설파이드가 생성되는 경우에는 전극의 상구조가 바뀌면서 탄소와 탄소간의 접촉 또한 붕괴될 가능성이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명에서는 상기한 문제점을 감안하여 먼저 탄소만으로 집전체상에 매트릭스를 제조하고 이를 황을 포함하는 용액에 함침시키는 것에 의해 탄소의 표면에 균일하게 황이 위치할 수 있는 구조의 양극을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

본 발명의 다른 목적은 상기한 양극을 채용하는 것에 의해 황 및 황의 환원체인 폴리설파이드로의 전자 전달 반응이 촉진되며, 향상된 용량 및 수명을 가지는 에너지 저장 장치를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는

탄소 및 바인더를 용매에 분산시켜 슬러리를 제조하는 단계;

제조된 슬러리를 집전체상에 도포한 후 건조시켜 집전체상에 탄소 매트릭스를 제조하는 단계;

황을 포함하는 용액 또는 황 용융액에 상기 집전체를 침지시켜 상기 탄소 매트릭스 내에 황을 함침시키는 단계; 및

황이 함침된 탄소 매트릭스를 건조시키는 단계를 포함하는 양극의 제조 방법을 제공한다.

특히, 상기 바인더로는 PVdF, PVdF-HFP 코폴리머, 부타디엔-스타이렌 코폴리머, 아크릴로니트릴-부타디엔-스타이렌 코폴리머, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), CMC, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를, 상기 집전체로는 알루미늄, 에칭된 알루미늄, 니켈, 구리 및 스테인레스 스틸로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 화합물로 제조된 것을 바람직하게 사용할 수 있다.

또한 상기 용매로는 물, NMP(N-methyl pyrrolidone), 아세토니트릴, 에탄올, 메탄올, 이소프로필알코올 등이 사용될 수 있고, 상기 황을 포함하는 용액을 제조하기 위해서는 단위황 뿐만 아니라, CuS_n , CoS_n , NiS_n , ZnS_n , AlS_n , FeS_n 등과 같은 금속의 황화물(metal-sulfur complex, $n=1\sim 15$), 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸(DMcT; 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole), 트리티아우익 애시드(TTCA; trithiaic acid) 등과 같은 유기 황화합물, 금속의 유기 황화합물, 유기 황화합물의 폴리머 등과 같은 황을 포함하는 화합물을 용해 가능한 용매에 용해시켜 제조되는 용액이 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 황을 포함하는 화합물을 용해시키기 위해 특히 바람직한 용매로는 카본디설파이드를 들 수 있다.

본 발명의 다른 목적은 상기한 방법에 따라 제조되는 양극, 전해질 및 음극을 포함하는 에너지 저장 장치에 의해 달성될 수 있다.

상기 에너지 저장 장치로는 일차리튬전지, 이차리튬전지, 커패시터 등이 적용될 수 있다.

본 발명에서는 탄소와 바인더 물질을 NMP 등의 유기계 용매 혹은 물에 넣어 슬러리를 제조한 후 집전체에 코팅하여 탄소 매트릭스를 형성시킨 후 황을 담지시키는 새로운 방법을 이용하여 양극을 제조하고 이를 사용하여 에너지 저장 장치를 제조하기 때문에 황과 도전제간의 접촉 면적이 증가되어 방전시 반응 속도가 빠르며 용량이 증가될 수 있다.

이하, 첨부된 도면을 참고로 하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다.

도 1에는 황이 함침된 탄소 매트릭스의 제조 방법을 공정 순서에 따라 도식적으로 나타내었다.

먼저, 탄소 매트릭스의 제조 방법을 설명하기로 한다.

황의 용량 구현은 황의 충방전 산물인 폴리설파이드가 탄소 표면에서 전자 및 리튬 이온을 공급받아 일어나는 반응이므로 탄소 매트릭스의 구성이 매우 중요하다. 먼저, 높은 도전성 및 높은 표면적을 가지는 탄소를 적절한 바인더와 함께 용매에 분산시켜 페이스트 또는 슬러리를 제조하고(10) 이를 X-met 또는 호일(foil) 집전체 위에 코팅 한 후(20) 용매를 증발시켜 탄소 매트릭스를 제조하도록 한다. 사용되는 탄소는 배터리의 성능 및 전극 상태를 향상시키기 위하여 한 종류 이상의 탄소를 혼합하여 사용할 수 있다.

사용되는 집전체로는 알루미늄, 에칭된 알루미늄, 니켈, 구리, 스테인레스 스틸 등이 사용 가능하다. 사용되는 바인더로는 PVdF, PVdF-HFP 코폴리머, 부타디엔-스타이렌 코폴리머, 아크릴로니트릴-부타디엔-스타이렌 코폴리머, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), CMC, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등 전지 관련 산업에서 주로 사용되는 바인더들을 포함하며 표면적이 넓은 탄소간의 우수한 접착력을 부여하고 에테르 계열의 용매에 녹지 않으며 특히 알루미늄, 니켈, 구리에 우수한 접착력을 나타내는 바인더가 바람직하다.

다음에 제조된 탄소 매트릭스 내에 황을 함침시키도록 한다.

탄소 매트릭스 내의 공극에 황을 함침시키기 위하여 황을 포함하는 물질은 용액 또는 용융 상태로 전극에 주입해야 한다. 예컨대, 황을 카본디설파이드에 녹인 후 이 용액에 탄소 매트릭스를 담그어 카본디설파이드에 녹아 있는 황이 탄소의 공극 안으로 함침시키도록 한다(30). 함침 공정을 수행한 후 건조시켜 카본디설파이드를 휘발시키고(40) 탄소 공

극 내에 균일하게 황이 분산되어 있는 구조를 얻도록 한다. 이러한 방법으로 제조된 전극에서는 탄소와 황의 분말을 혼합하여 제조한 전극에서 보다 황과 탄소간에 높은 표면 접촉을 이루게 된다. 이에 따라 첫 번째 방전시 황이 보다 용이하게 전자를 받아들일 수 있게 된다.

다른 방법으로는 단위 황 또는 황을 포함하는 화합물을 가열하여 용융 상태로 만든 후 이 황용융액에 탄소 매트릭스를 담그어 황이 탄소 매트릭스 내의 공극에 함침되도록 할 수 있다.

카본디설파이드에 황을 녹여 함침시키는 경우 보다 용융된 황을 이용하여 함침하는 경우가 황의 함침률을 더욱 높일 수 있으나 함침량이 너무 많은 경우 전극내 공극의 양이 크게 감소하여 리튬 이온의 전극내로의 투과가 억제되어 산화 환원 반응이 원활히 이루어지지 않는 단점을 가진다.

함침 후 황을 전극내에 보다 균일하게 분포시키기 위하여 100℃ 이상의 온도에서 열처리를 시켜 황이 녹으면서 카본 표면에 균일하게 습윤(wetting)될 수 있도록 하는 공정이 추가될 수 있다.

황은 방전시 Li_2S_n 의 구조를 가지는 폴리설파이드 음이온으로 환원되는데, 이 폴리설파이드는 에테르 계열의 전해액에 완전한 혹은 부분적인 용해도를 가진다. 따라서 황과 탄소를 혼합하여 코팅하는 종래 기술의 경우에는 황이 폴리설파이드의 형태로 용해됨에 따라 전극의 부분적인 붕괴가 유발되어 탄소간의 접촉이 나빠질 가능성이 높다. 그러나 본 발명에서 기술하는 방법에 따라 제조된 양극에서는 황이 환원되어 폴리설파이드가 전해액에 녹아나오는 경우에도 탄소 매트릭스는 초기의 형상을 그대로 유지하게 된다.

탄소 매트릭스에 황을 함침시킬 때 적절한 비율로 함침되도록 하는 것이 좋다. 함침되는 황의 양에 비하여 탄소 매트릭스의 양이 너무 많으면 황의 충방전 특성과 사이클 수명은 향상되나 전극의 용량이 감소되는 단점이 있으며, 탄소 매트릭스의 양이 너무 적으면 황의 산화 환원 반응시 전자 전달이 문제가 되며 카본과 카본 사이의 기공이 황으로 덮이게 되어 이온전도도 어렵게 되는 문제점을 가지므로 이를 고려하여 적절한 비율이 되도록 하는 것이 바람직한 것이다. 이러한 점을 고려할 때 본 발명자들의 반복적인 실험 결과 적절한 비율은 탄소의 무게와 황 원자의 무게비로 5/1~1/10의 범위가 되도록 하는 것이 적절하였다.

다음, 리튬/황 전지를 예로하여 전지를 제조하는 방법을 설명하기로 한다.

상술한 방법에 따라 제조된 양극과 리튬 메탈, 리튬 도금된 금속 쉬트, 리튬 금속 파우더, 리튬이 삽입된 탄소 등을 이용한 음극 사이에 고분자 전해질 혹은 전해액이 채워진 다공성 격리막을 이용하여 전지를 제조하도록 한다. 단위 셀은 양극/격리막/음극의 구조를 가지며 이중셀(bicell)은 양극/격리막/음극/격리막/양극의 구조를 가지며 단위셀의 구조를 반복하여 제조하면 적층셀이 얻어진다. 다르게는, 양극/격리막/음극의 구조를 권취하여 권취형 셀을 구성할 수 있다. 전해액은 적층 구조 및 권취형 구조로 셀을 조립한 후에 추후 주입하는 방법을 사용하도록 한다. 고분자 전해질을 사용하는 경우에는 전해액이 함유된 고분자 전해질을 이용하여 셀을 조립한다. 이 경우 양극 내에도 황, 탄소와 함께 고분자 전해질을 첨가할 수 있다.

리튬 황 전지에 사용가능한 전해액으로는 테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로피란, 다이옥산, 다이옥솔란, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 디메톡시 에탄 등의 에테르 계열이 선호되며, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트 계열의 카보네이트 및 아세토나이트릴, 감마-부티로라톤 등이 사용 가능하다. 여기에 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아마이드, 헥사메틸포스포아마이드 등이 첨가될 수 있다. 사용되는 염으로는 일반적으로 리튬 전지에 사용되는 염이 사용될 수 있다. 예를 들면 LiPF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SOCF}_3)$, $\text{LiN}(\text{SOCF}_2\text{CF}_3)$ 등이 사용가능하다.

본 발명에 의해 제조된 셀은 1차 방전시 70% 이상의 황 활용률을 나타내며 충방전을 거듭하는 경우에는 40% 이상의 황 활용률을 나타낸다.

이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 하지만, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

< 실시예 1>

높은 표면적을 가지는 활성 탄소와 부타디엔-스타이렌 코폴리머 바인더를 이용하여 제조한 슬러리를 알루미늄 집전체 위에 코팅하고 건조시켜 탄소 매트릭스를 제조하였다. 황을 카본디설파이드에 포화시킨 용액에 탄소 매트릭스를 담그어 충분히 황용액이 탄소 매트릭스 내 공극에 함침되도록 한 후 이를 꺼내어 상온에서 5시간 동안 건조시킨 후 60도의 진공하에서 2시간 동안 추가로 건조시켰다. 리튬 금속을 음극으로 사용하고 celgard 3501을 세퍼레이터로 사용하여 권취형 셀을 제조한 후 에테르계 전해액을 셀에 함침시키고 포장하였다.

도 2에는 본 실시예에 의해 제조된 셀의 방전 곡선을 나타내었다. 또한 본 실시예에 의해 제조된 셀의 사이클 성능을 도 3에 나타내었다. 이 경우 셀은 0.1C의 rate로 충방전시켰으며 이 경우 전류 밀도는 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 였다. 첫 번째 방전시에 는 약 60%의 황 활용률을 나타내었고 30 사이클 이후에도 45% 이상의 활용률을 나타내었다.

< 실시예 2>

높은 표면적을 가지는 활성 탄소와 부타디엔-스타이렌 코폴리머 바인더를 이용하여 제조한 슬러리를 알루미늄 집전체 위에 코팅하고 건조하여 탄소 매트릭스를 제조하였다. 2g의 황을 10g의 카본디설파이드에 녹인 용액에 탄소 매트릭스를 담그어 충분히 황용액이 탄소 매트릭스 내 공극에 함침되도록 한 후 이를 꺼내어 상온에서 5시간 동안 건조시키고 60도의 진공하에서 2시간 동안 추가로 건조시켰다. 리튬 금속을 음극으로 사용하고 celgard 3501을 세퍼레이터로 사용하여 권취형 셀을 제조한 후 에테르계 전해액을 셀에 함침시키고 포장하였다.

도 4에는 본 실시예에 의해 제조된 셀의 사이클 특성을 나타내었다. 첫 번째 방전시에는 약 62%의 황 활용률을 나타내었고 30 사이클 이상에서도 45% 이상의 활용을 나타내었다.

< 비교예 1>

아세틸렌 블랙과 황 그리고 분자량 900000인 폴리에틸렌 옥사이드 및 Brij 혼합물과 아세토나이트릴을 용매로 하여 제조한 슬러리를 알루미늄 집전체에 코팅한 후 아세토나이트릴을 건조시켜 전극을 제조하였다. 0.5M의 LiBF_4 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르를 전해액으로 사용하고 실시예 1과 같은 방법으로 제조한 셀로서 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 충방전하였다. 이 경우의 사이클 특성이 도 5에 나타나 있다. 첫 번째 방전에서는 본 특허에서 기술된 방법으로 제조된 셀에 비하여 낮은 50%의 활용률을 나타내었으며 사이클이 반복됨에 따라 용량이 크게 감소하였다. 이는 전극내 황과 탄소가 바인더에 의해 고정되어 있는 상태에서 황이 전해액에 용해되는 폴리설파이드로 변환됨에 따라 전극의 구조가 미세하게 붕괴 되는 것과 폴리에틸렌 옥사이드 바인더가 전해액에 팽창되어 전극내 스트레스가 발생하여 탄소와 탄소간의 접촉이 불량해지기 때문인 것으로 생각된다.

이상과 같은 실시예와 비교예를 통하여 살펴본 바와 같이 본 발명에서 기술된 방법으로 제조된 전극에서는 탄소와 탄소사이의 접촉이 황의 충방전이 반복되는 경우에도 초기의 상태로 유지가 되며 전해액에 대한 바인더의 안정성이 뛰어나므로 보다 향상된 사이클 수명을 나타낸다.

발명의 효과

이상과 같은 본 발명에서는 탄소 입자를 바인더를 사용하여 집전체상에 탄소 매트릭스를 형성한 후 황을 포함하는 물질을 적절한 용매에 녹이거나 용융시킨후 이를 탄소 매트릭스에 함침시키고 용매를 증발시키는 방식으로 양극을 제조함

으로써 탄소간의 접촉은 극대화 시킨 상태에서 탄소의 표면에 균일하게 황이 위치할 수 있게 하였다. 이러한 방법으로 제조된 전극에서는 황과 탄소간의 접촉 면적이 증가되므로 방전시 반응 속도가 빠르며, 황이 방전 과정중 폴리설파이드로 환원되는 과정에서도 탄소 매트릭스의 형태는 변하지 않고 탄소의 전기적인 접촉을 유지할 수 있는 효과를 가지게 된다.

이상에서는 본 발명의 실시예에 따라 본 발명이 설명되었지만, 본 발명의 사상을 일탈하지 않는 범위 내에서 다양한 변형이 가능함은 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자라면 명확히 인지할 수 있을 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

탄소 및 바인더를 용매에 분산시켜 슬러리를 제조하는 단계;

제조된 슬러리를 집전체상에 도포한 후 건조시켜 집전체상에 탄소 매트릭스를 제조하는 단계;

황을 포함하는 용액 또는 황 용융액에 상기 집전체를 침지시켜 상기 탄소 매트릭스 내에 황을 함침시키는 단계; 및

황이 함침된 탄소 매트릭스를 건조시키는 단계를 포함하는 양극의 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 바인더는 PVdF, PVdF-HFP 코폴리머, 부타디엔-스타이렌 코폴리머, 아크릴로니트릴-부타디엔-스타이렌 코폴리머, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), CMC, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 양극의 제조 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 집전체는 알루미늄, 에칭된 알루미늄, 니켈, 구리 및 스테인레스 스틸로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 화합물로 제조된 것임을 특징으로 하는 양극의 제조 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 용매가 물, NMP(N-methyl pyrrolidone), 아세토니트릴, 에탄올, 메탄올 및 이소프로필 알코올로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 양극의 제조 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 황을 포함하는 용액이 단위황, 금속의 황화물(metal-sulfur complex), 유기 황화합물, 금속의 유기 황화합물 또는 유기 황화합물의 폴리머를 포함하는 용액인 것을 특징으로 하는 양극의 제조 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 황을 포함하는 용액이 황을 카본디설파이드에 용해시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 양극의 제조 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 탄소가 활성 탄소인 것을 특징으로 하는 양극의 제조 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 탄소 및 상기 황의 무게비는 5/1~1/10 범위인 것을 특징으로 하는 양극의 제조 방법.

청구항 9.

청구항 1항에 따른 양극, 전해질 및 음극을 포함하는 에너지 저장 장치.

청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 에너지 저장 장치가 일차리튬전지, 이차리튬전지 또는 커패시터인 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치.

청구항 11.

제9항에 있어서, 상기 전해질에 사용되는 전해액이 테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로피란, 다이옥산, 다이옥솔란, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 디메톡시 에탄, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 아세토나이트릴 및 감마-부티로락톤으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 화합물인 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치.

청구항 12.

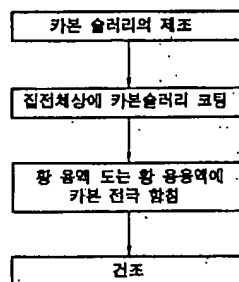
제9항에 있어서, 상기 전해질이 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아마이드 및 헥사메틸포스포아마이드로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치.

청구항 13.

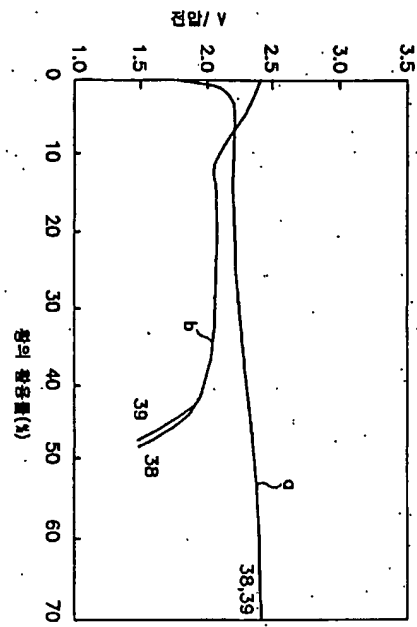
제9항에 있어서, 상기 전해질에 사용되는 염이 LiPF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SOCF}_3)_2$, 및 $\text{LiN}(\text{SOCF}_2\text{CF}_3)_2$ 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 화합물인 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치.

도면

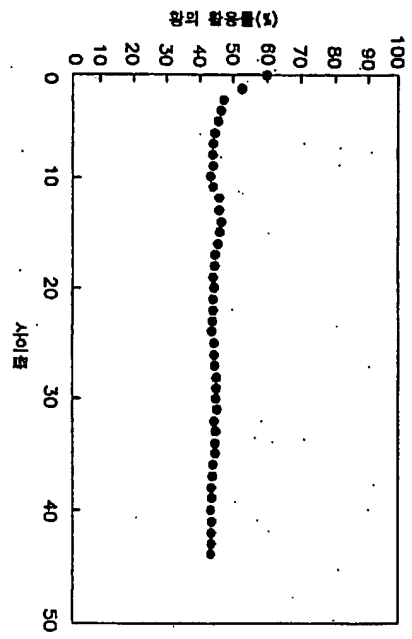
도면 1



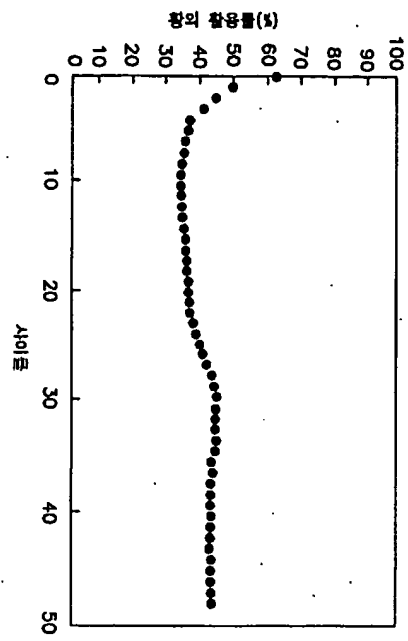
도면 2



도면 3



도면 4



도면 5

